

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/080364 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 305/06 (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002211
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 15 日 (15.02.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-046422 2004 年 2 月 23 日 (23.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 健博 (SHIMIZU, Takehiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 大西 清高 (OHNISHI, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 新日鐵化学株式会社 大阪支店内 Osaka (JP). 劉 紅文 (RYU, Kohbun) [CN/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALICYCLIC OXETANE COMPOUND

(54) 発明の名称: 脂環式オキセタン化合物の製造方法

(57) Abstract: A process by which a novel alicyclic oxetane compound which has an oxetane ring, has excellent light transmission in the near ultraviolet region, and is useful as a cationically polymerizable monomer can be easily obtained. The production process which is for obtaining an alicyclic oxetane compound comprises subjecting an aromatic oxetane compound to nuclear hydrogenation in high-pressure hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst. For example, when 4,4'-bis[(3-ethyloxetan-3-yl)methoxymethyl]biphenyl is used as the aromatic oxetane compound, 4,4'-bis[(3-ethyloxetan-3-yl)methoxymethyl]bicyclohexyl is obtained as the alicyclic oxetane compound.

(57) 要約: 近紫外領域の光透過性に優れ、カチオン重合性モノマーとして有用であるオキセタン環を有する新規脂環式オキセタン化合物を容易に得ることができる製造方法に関する。この製造方法は、芳香族オキセタン化合物を、水素化触媒の存在下、水素加圧下において核水素化して脂環式オキセタン化合物を得る方法である。例えば、芳香族オキセタン化合物として、4,4'-ビス [(3-エチル-オキセタン-3-イル) メトキシメチル] ビフェニルを使用すれば、脂環式オキセタン化合物として、4,4'-ビス [(3-エチル-オキセタン-3-イル) メトキシメチル] ビシクロヘキシルが得られる。

WO 2005/080364 A1

## 明 細 書

## 脂環式オキセタン化合物の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも2つのオキセタン環を有する脂環式化合物(以下、脂環式オキセタン化合物という)の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 本発明の関連する先行文献として、次に示される文献が挙げられる。

特許文献1:ドイツ特許第1021858号公報

特許文献2:米国特許第5750590号明細書

特許文献3:特開平11-106380号公報

特許文献4:欧州特許第1069120号公報

特許文献5:特開2002-80581号公報

特許文献6:特開2000-302774号公報

特許文献7:特開2003-55359号公報

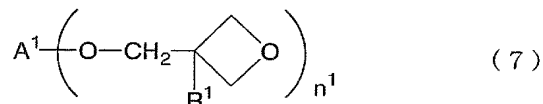
非特許文献1:H.Sasaki and J.V.Crivello、J.Macromol.Sci.,Part A-Pure Appl.Chem.(Marcel Dekker,Inc.)、1992年、A29(10)、P.915-930

非特許文献2:J.V.Crivello and H.Sasaki、J.Macromol.Sci.,Part A-Pure Appl.Chem.(Marcel Dekker,Inc.)、1993年、A30(2&3)、P.189-206

[0003] オキセタン環を有する化合物(以下、オキセタン化合物という)は、光開始カチオン重合又は硬化が可能なモノマーとして近年注目を浴びている化合物であり、特に一分子中に二つ以上のオキセタン環を有する多官能性オキセタン化合物は高い反応性を示すことが知られている(例えば、ドイツ特許第1021858号公報参照。 )。

[0004] 従来報告されている多官能性オキセタン化合物としては、例えば、ドイツ特許第1021858号公報には一般式(7)で表される2以上のオキセタン環を有する芳香族化合物(以下、芳香族オキセタン化合物という)が記載されている。

[化1]



(式中、 $A^1$ は2価以上の芳香族残基であり、 $R^1$ は水素原子又は有機残基であり、 $n^1$ は1より大きい整数を示す。

[0005] また、J.Macromol.Sci.,Part A-Pure Appl.Chem.1992年、A29(10)、P.915-930及びJ.Macromol.Sci.,Part A-Pure Appl.Chem.1993年、A30(2&3)、P.189-206や、米国特許第5750590号明細書、特開平11-106380号公報、欧州特許第1069120号公報及び特開2002-80581号公報等にも種々の多官能性の脂肪族及び芳香族オキセタン化合物が開示されている。

[0006] また、特開2000-302774号公報には脂環式オキセタン化合物であって、1, 4-シクロヘキサンジメタノール誘導体及び4, 8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカン誘導体としてのオキセタン化合物及びそれらの製造方法が開示されている。しかしながら、この製造方法は、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを一旦スルホン酸エステルに転化し、得られるスルホン酸エステルとジオールとを塩基の存在下で反応させ、更に減圧蒸留により単離するものであり、製造工程が煩雑なため製造コストが嵩むという問題点を有する。

[0007] 更に、特開2003-55359号公報には、オキセタン環を有するビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>]デカン誘導体の製造方法が開示されている。しかしながら、この製造方法は、アルカリの存在下、3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンとビス(ヒドロキシメチル)脂環式化合物を反応させる方法であるが、低反応率や副反応により、目的生成物の収率が低く十分に満足いくものではなかった。

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

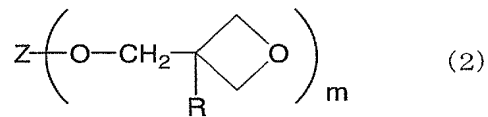
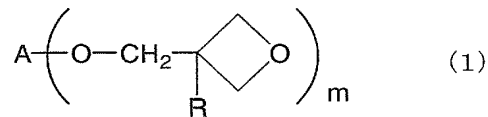
[0008] 本発明は、近紫外領域の光透過性に優れるとともに、耐熱性、靱性及び密着性に優れ、硬化収縮の小さい硬化物を与え、また常温において高い反応性と適度な流動

性を併せ持つ新規なカチオン重合性モノマーとして有用な脂環式オキセタン化合物を有利に製造することができる方法を提供することを目的とする。本発明の別の目的は、容易に入手可能な原料から合成できる脂環式オキセタン化合物の製造方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

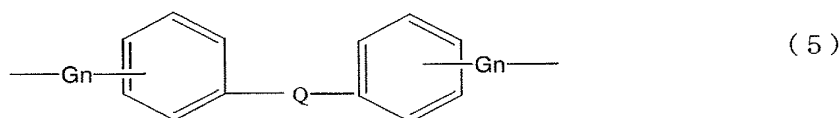
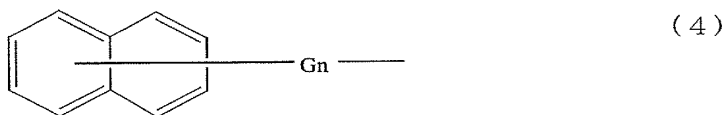
[0009] すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される芳香族環を有する2〜4価の構造単位及び少なくとも2つのオキセタン環を有する芳香族オキセタン化合物の芳香族環を核水素化することを特徴とする下記一般式(2)で表される脂環式オキセタン化合物の製造方法である。

[化2]



(一般式(1)及び(2)において、mは2〜4の整数を示し、Rは炭素数1〜6のアルキル基を示し、Aは下記一般式(3)〜(5)で表される2〜4価の芳香族残基を示し、ZはAの芳香族残基が水素化されて生じる脂環族残基を示す。)

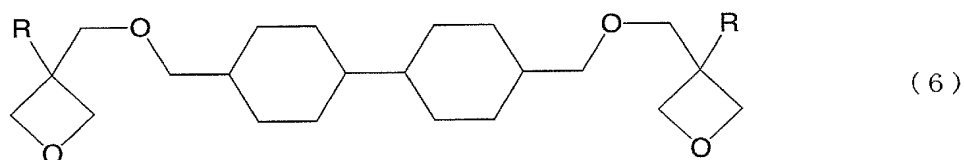
[化3]



(一般式(3)、(4)及び(5)において、Gは単結合、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基を示し、Qは単結合、酸素原子、メチレン基、エチレン基、エチリデン基又はイソプロピリデン基を示し、nは芳香族環に置換するGの数であり、独立に2～4の整数を示すが、一般式(5)においてはnの合計は2～4の整数である。)

[0010] ここで、一般式(2)で表される脂環式オキセタン化合物としては、下記一般式(6)で表されるオキセタン化合物が好ましく例示される。

[化4]



(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基である。)

[0011] また、本発明は、核水素化を、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する触媒の存在下、1MPa(ゲージ圧)以上の水素ガスを存在させて、50～250℃の範囲内で行う前記の脂環式オキセタン化合物の製造方法である。

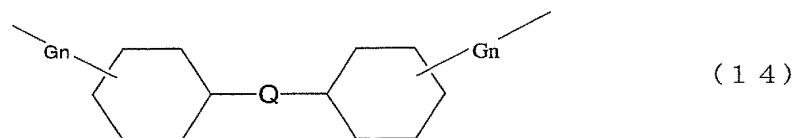
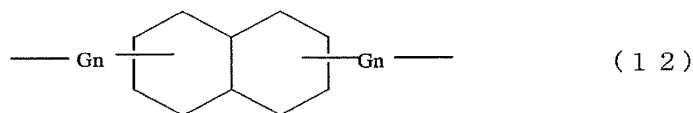
[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法で使用する出発原料は、一般式(1)で表される芳香族オキセタ

ン化合物である。本発明の製造方法で得られる化合物は、一般式(2)で表される脂環式オキセタン化合物である

- [0013] 一般式(1)及び(2)において、共通の記号は同じものを示し、 $m$ は2〜4の整数を示し、 $R$ は炭素数1〜6のアルキル基を示す。好ましくは、 $m$ は2であり、 $R$ は原料の入手が比較的容易であることからメチル基又はエチル基である。一般式(1)において、 $A$ は一般式(3)〜(5)で表される2〜4価の芳香族残基を示し、一般式(2)において、 $Z$ は上記 $A$ から生じる脂環族残基を示す。
- [0014] 一般式(3)〜(5)において、 $G$ は単結合、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基を示し、 $Q$ は単結合、酸素原子、メチレン基、エチレン基、エチリデン基又はイソプロピリデン基を示す。 $n$ 個の $G$ が芳香族環に置換し、 $n$ (式中に $n$ が2つある場合は、その合計)は独立に2〜4の整数を示す。一般式(5)においては $n$ の合計が2〜4の整数であれば、一方の $n$ は0又は1であってもよい。一般式(3)及び(4)の $n$ 及び一般式(5)においては $n$ の合計は、一般式(1)及び(2)の $m$ に対応する。なお、 $n$ 個の $G$ が芳香族環に置換する場合、 $n$ 個の $G$ は同一であっても異なってもよい。
- [0015] 一般式(3)〜(5)において、 $G$ としては単結合又はメチレン基が好ましく、また $Q$ としては単結合、酸素原子、メチレン基又はイソプロピリデン基が好ましく、より好ましくは単結合である。
- [0016] 本発明の製造方法で得られる脂環式オキセタン化合物は、一般式(3)、(4)及び(5)で表される芳香族残基が核水素化されて脂肪族残基となったものである。この脂肪族残基は完全に核水素化されたものであってもよいし、一部のみが核水素化されたものであってもよいが、好ましくは50%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは99%以上が核水素化されたものであることがよい。そして、一般式(4)及び(5)で表される芳香族残基が核水素化されて得られる脂環式オキセタン化合物は新規化合物でもある。
- [0017] 次に、本発明の製造方法で得られる前記一般式(2)で表される脂環式オキセタン化合物の例を示す。一般式(2)において、 $Z$ が下記一般式(11)〜(14)で表される脂環式オキセタン化合物が好ましく例示される。

[0018] [化5]

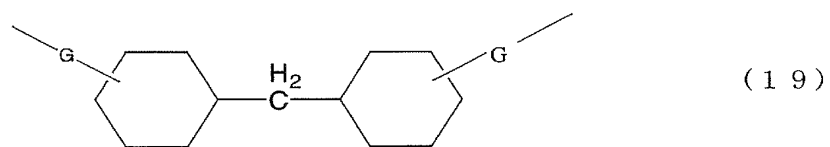
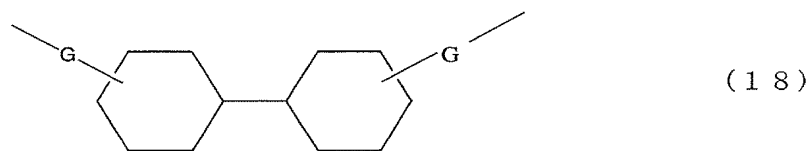
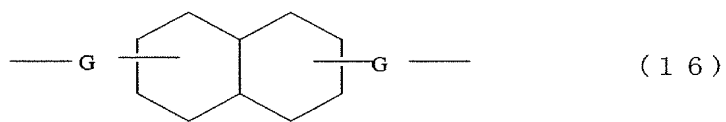
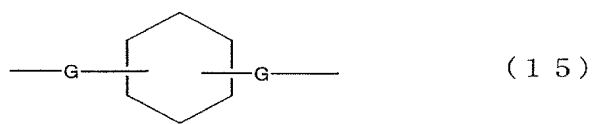


[0019] 一般式(11)～(14)中、n(式中にnが2つある場合は、その合計)は2～4の整数を示すが、一般式(12)及び(14)中のnは一方が0又は1であってもよい。また、G及びQは、一般式(3)、(4)及び(5)で説明したと同じ意味を有する。

[0020] 好ましい脂環式オキセタン化合物としては一般式(6)で表される脂環式オキセタン化合物がある。その他の好ましい脂環式オキセタン化合物を式(15)～(19)及び表1に示す。表1において、Rは一般式(2)のRを意味し、Gは式(15)～(19)のGを意味する。なお、式(15)～(17)は、一般式(11)～(13)のn又はnの合計が2のものであり、式(18)～(19)は、一般式(14)のnが1で、Qが単結合又はメチレンである例である。

[0021] 表1中、化合物No.1～6は式(15)の化合物の例を示す。化合物No.7～10は式(17)の化合物の例を示す。化合物No.11～18は式(16)の化合物の例を示す。化合物No.19～20は式(18)の化合物の例を示す。化合物No.20～21は式(19)の化合物の例を示す。

[化6]



[0022] [表1]



化合物 No.	R	G	Gの置換位置	式
1	Me	単結合	1, 4	15
2	Et	単結合	1, 4	15
3	Me	単結合	1, 3	15
4	Et	単結合	1, 3	15
5	Me	メチレン	1, 3	15
6	Et	メチレン	1, 3	15
7	Me	単結合	1, 4	17
8	Et	単結合	1, 4	17
9	Me	メチレン	1, 4	17
10	Et	メチレン	1, 4	17
11	Me	単結合	1, 5	16
12	Et	単結合	1, 5	16
13	Me	メチレン	1, 5	16
14	Et	メチレン	1, 5	16
15	Me	単結合	2, 6	16
16	Et	単結合	2, 6	16
17	Me	メチレン	2, 6	16
18	Et	メチレン	2, 6	16
19	Me	単結合	4, 4'	18
20	Et	単結合	4, 4'	18
21	Me	メチレン	4, 4'	19
22	Et	メチレン	4, 4'	19

[0023] 本発明の製造方法は、芳香族オキセタン化合物を核水素化することによって、脂環式オキセタン化合物を製造する方法である。核水素化は、公知の方法を採用することができるが、触媒の存在下に水素ガスで水素化する方法が有利である。この水素化反応に用いる触媒は、芳香環に対する水素化活性を有するものであれば特に問わないが、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1

種の金属を含有するものであることが望ましい。これらは金属状態であっても、これらの酸化物のような化合物であっても、水素化活性を有するものであればよい。

[0024] 上記触媒は担体に担持したものをを用いることができる。担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、各種ゼオライト、珪藻土等の結晶性又は非結晶性の金属酸化物又は複合酸化物、活性炭、グラファイト、カーボンブラック等の炭素質物質、及びこれらの二種以上の混合物等を挙げることができる。中でもシリカ、アルミナ又は炭素質物質が好ましい。担持触媒の形状には特に制限はなく、粉末、ペレット状、繊維状等の任意の形態のものを使用することができる。

[0025] 上記の水素化反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることもできる。溶媒としては、水素化反応を阻害しないものであれば特に問わないが、原料及び反応生成物の溶解性の観点から、2-プロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶媒が好ましく用いられる。

[0026] 水素化反応における反応温度は50〜250℃の範囲内で行われる。温度が高いほど反応(水素吸収)速度は速いが、一方で分解等の副反応の割合が増加する傾向にあるため、好ましくは80〜200℃、特に好ましくは100〜160℃の範囲内である。水素化反応における反応圧力は1MPa(ゲージ圧)以上で行われ、上限は特にない。装置費用や安全性等の観点からは、20MPa(ゲージ圧)以下、好ましくは10MPa(ゲージ圧)以下の圧力が推奨される。反応時間は部分核水素化を目的とする場合を除き、水素ガスの吸収が終わるまでとすることがよい。通常は1〜20hrの範囲である。

[0027] 水素化反応終了後、触媒及び溶媒を分離し、更に必要により蒸留、再結晶等により精製して目的の脂環式オキセタン化合物を得る。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に記す純度とは、特に記載のない限りガスクロマトグラフィー分析による面積百分率の値である。また、圧力はゲージ圧である。

## [0029] 実施例1

内容積200mlの電磁攪拌式オートクレーブに、4,4'-ビス[(3-エチル-オキセタン-3-イル)メキシメチル]ビフェニル(宇部興産社製 ETERNACOLL OXBP、(純度94.6%)に反応阻害物質除去のための前処理を施したもの)40g、溶媒として酢酸エチル60g、5%Ru-カーボン担持触媒(エヌ・イー ケムキャット社製、粉末)0.2gを入れ、密閉後、オートクレーブ内を窒素ガスで3回、水素ガスで3回置換し、水素ガスで6MPaまで昇圧した。攪拌を行いながら昇温し、内温140℃、内圧6MPaを保ちながら水素化反応を行い、水素吸収が認められなくなってから1時間後に攪拌を停止した。昇温開始から反応停止までに要した時間は約6時間であった。冷却後、反応液を抜き出し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、得られた化合物の純度は87.3%、うち、トランス-トランス体45.8%、トランス-シス体35.1%、シス-シス体6.4%であった。触媒を濾別後、溶媒及び分解副生物を減圧加熱下で溜去し、純度94.7%の無色透明な粘稠液体を得た。この粘稠液体の粘度(25℃)は1.4Pa・sであった。各種機器分析の結果を以下に示す。

[0030] FD-MS:422(分子量)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$  溶媒、TMS基準(0ppm)):  $\delta$  (ppm); 0.88(t,  $J=7.4\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ )、1.3-1.9(m, 20H,  $\text{CH}_2$  &  $\text{CH}$ (シクロヘキサン環))、1.74(q,  $J=7.6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ )、3.23-3.38(d(4種),  $J=6.3-7.1\text{Hz}$ , 4H, シクロヘキシル- $\text{CH}_2-\text{O}$ )、3.50 & 3.52(s & s, 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ )、4.38(d,  $J=5.9\text{Hz}$ , 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))、4.45 & 4.46(d & d,  $J=5.9$  &  $5.6\text{Hz}$ , 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))。

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$  溶媒、溶媒基準(77ppm)):  $\delta$  (ppm); 8.2( $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ )、25.7-26.2( $\text{CH}_2$ (シクロヘキサン環))、26.4 & 26.8( $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ )、( $\text{CH}_2$ (シクロヘキサン環))、29.5-30.2( $\text{CH}_2$ (シクロヘキサン環))、34.6-41.6( $\text{CH}$ (シクロヘキサン環))、43.5(C)、73.6( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))、74.3 & 74.6(シクロヘキシル- $\text{CH}_2-\text{O}$ )、78.6( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))。

FT-IR(キャストフィルム法): 829、981 $\text{cm}^{-1}$ (環状エーテル)、1110 $\text{cm}^{-1}$ (鎖状エーテル)。

[0031] 以上の分析結果より、得られた化合物は、一般式(6)においてRがエチル基である

4,4'-ビス[(3-エチルオキシセタン-3-イル)メトキシメチル]ビスクロヘキシルであると同定された。

[0032] 実施例2

5%Ru-アルミナ担持触媒(エヌ・イー ケムキャット社製;粉末)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。昇温開始から反応停止までに要した時間は約6時間であった。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、得られた化合物の純度は88.1%、うち、トランス-トランス体44.6%、トランス-シス体36.5%、シス-シス体7.0%であった。

[0033] 実施例3

温度計、冷却器、攪拌装置及び滴下漏斗を備えた300mlの三つ口丸底フラスコに、純度98.5%の3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン12.8g(0.11mol)、純度97%のNaOH粉末4.5g(0.11mol)及びトルエン25mlを加え、90℃で30分間加熱攪拌した。これに、1,4-ビス(クロロメチル)ナフタレン45.5%、1,5-ビス(クロロメチル)ナフタレン53.4%からなるビス(クロロメチル)ナフタレン混合物11.5g(0.05mol)をトルエン175mlに溶解した液を、滴下漏斗から30分間かけて滴下した。更に90℃で10時間反応を続けた。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却して析出物を濾別した。この濾液と析出物をトルエン20mlで2回洗浄して得られた洗浄液と一緒にして100mlの水で3回洗浄した。その油相を分離し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥後、トルエンを減圧下で留去すると、淡黄色の結晶15.3gが得られた。ガスクロマトグラフィーで分析した結果、得られた化合物のビスオキシセタン化合物としての純度は86.2%であり、収率は68.6%であった。この結晶10.0gをトルエン10.0gに加熱溶解し、室温まで冷却し、再結晶により精製した。結晶を濾別後、減圧乾燥すると、単黄色の結晶2.3gが得られた。ビスオキシセタン化合物としての純度は95.6%(1,4-体:1,5-体=28:72)であった。

こうして得られたビス[(3-エチルオキシセタン-3-イル)メトキシメチル]ナフタレン(1,4-体と1,5-体の混合物)2.0g、溶媒として酢酸エチル48gを用い、内圧10MPaとした以外は実施例2と同様に水素化反応を行った。昇温開始から反応停止までに要した時間は約12時間であった。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ビ

ス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メキシメチル]デカヒドロナフタレン(異性体混合物)の純度は75.5%であった。

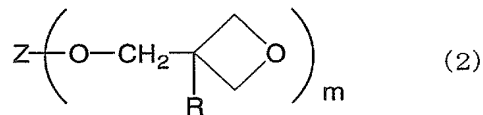
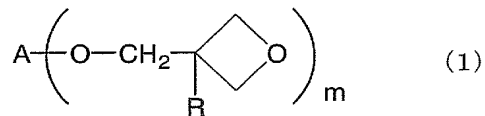
#### 産業上の利用可能性

[0034] 本発明の製造方法によれば、脂環式オキシタン化合物を簡易に収率よく得ることができる。また、本発明の製造方法で得られる脂環式オキシタン化合物は、常温において高い反応性と適度な流動性を併せ持つという特長を有し、また、芳香環等の発色基を実質的に含まないため特に近紫外領域の光透過性に優れるとともに、主鎖中に脂環構造を有するため耐熱性に優れる硬化物を与える新規なカチオン重合性モノマーとして有用である。更に、前記の硬化物は、靱性、密着性等に優れ、且つ硬化収縮が小さいという特長を有する。これらの理由から、本発明の製造方法で得られる脂環式オキシタン化合物はコーティング材料、接着材料、電子材料及び歯科材料等に有用である。

## 請求の範囲

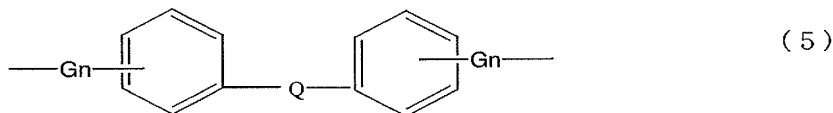
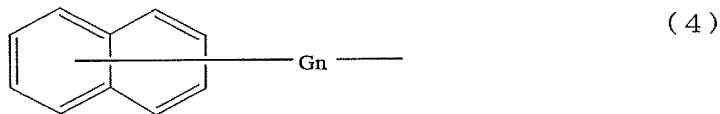
- [1] 下記一般式(1)で表される少なくとも2つのオキセタン環を有する芳香族オキセタン化合物の芳香族環を核水素化することを特徴とする下記一般式(2)で表される脂環式オキセタン化合物の製造方法。

[化1]



一般式(1)及び(2)において、 $m$ は2～4の整数を示し、 $R$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $A$ は下記一般式(3)～(5)で表される2～4価の芳香族残基を示し、 $Z$ は $A$ の芳香族残基が水素化されて生じる脂環族残基を示す；

[化2]

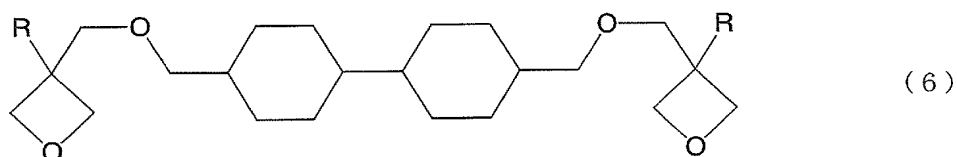


一般式(3)、(4)及び(5)において、 $G$ は単結合、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基を示し、 $Q$ は単結合、酸素原子、メチレン基、エチレン基、エチリデン基又はイソプロピリデン基を示し、 $n$ は芳香族環に置換する $G$ の数であり、一般式(3)及び(4)においては2～4の整数を示すが、一般式(5)においては $n$ の合計は2～4の整数を

示す。

- [2] 一般式(2)で表される脂環式オキセタン化合物が、下記一般式(6)で表されるオキセタン化合物である請求項1に記載のオキセタン化合物の製造方法。

[化3]



式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。

- [3] 核水素化を、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する触媒の存在下、1MPa(ゲージ圧)以上の水素ガスを存在させて、50～250℃で行う請求項1又は2に記載のオキセタン化合物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002211

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int .Cl<sup>7</sup> C07D305/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int .Cl<sup>7</sup> C07D305/00-305/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN) , CAPLUS (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-302774 A (Ube Industries, Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Par. No. [0001]; example 4 (Family: none)	1, 3
Y	JP 2004-002668 A (Toshiba Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claim 18; compound 36 & EP 1357159 A2 & US 2003/0231234 A1	1, 3
Y	JP 2002-322268 A (Toagosei Co., Ltd.), 18 November, 2002 (18.11.02), Claim 1; examples (Family: none)	1, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 March, 2005 (15.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002211

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-335314 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 December, 1999 (07.12.99), Full text & EP 945421 A1 & US 2001/051752 A1 & US 2003/009061 A1	1, 3 2
Y A	JP 10-204002 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text (Family: none)	1, 3 2
Y A	JP 06-329569 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29.11.94), Full text (Family: none)	1, 3 2
P, Y	JP 2004-233635 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 19 August, 2004 (19.08.04), Compounds 3, 4 (Family: none)	1, 3
A	JP 11-106380 A (Ube Industries, Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), (Family: none)	1-3
A	JP 2002-080581 A (Toagosei Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), (Family: none)	1, 3
A	JP 2001-031665 A (Toagosei Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), & EP 1069120 B1 & US 6365760 B1 & US 6469108 B2	1, 3
A	JP 2001-031664 A (Toagosei Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), & EP 1069120 B1 & US 6365760 B1 & US 6469108 B2	1, 3
A	JP 06-016804 A (Rensselaer Polytechnic Institute), 25 January, 1994 (25.01.94), & US 5463084 A	1, 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C07D 305/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C07D 305/00-305/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-302774 A (宇部興産株式会社) 2000. 10. 31, 【0001】, 実施例 4 (ファミリーなし)	1, 3
Y	JP 2004-002668 A (株式会社東芝) 2004. 01. 08, 【請求項 18】, 【化 36】 & EP 1357159 A2 & US 2003/0231234 A1	1, 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15. 03. 2005	国際調査報告の発送日 12. 4. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 荒木 英則	4 C 3 4 3 7
電話番号 03-3581-1101 内線 3451		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-322268 A (東亜合成株式会社) 2002. 11. 18, 【請求項 1】 , 実施例 (ファミリーなし)	1, 3
Y A	JP 11-335314 A (三井化学株式会社) 1999. 12. 07, 全文 & EP 945421 A1 & US 2001/051752 & A1 US 2003/009061 A1	1, 3 2
Y A	JP 10-204002 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998. 08. 04, 全文 (ファミリーなし)	1, 3 2
Y A	JP 06-329569 A (新日本理化株式会社) 1994. 11. 29, 全文 (ファミリーなし)	1, 3 2
P Y	JP 2004-233635 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 08. 19, 【化 3】 , 【化 4】 (ファミリーなし)	1, 3
A	JP 11-106380 A (宇部興産株式会社) 1999. 04. 20 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2002-080581 A (東亜合成株式会社) 2002. 03. 19 (ファミリーなし)	1, 3
A	JP 2001-031665 A (東亜合成株式会社) 2001. 02. 06 & EP 1069120 B1 & US 6365760 B1 & US 6469108 B2	1, 3
A	JP 2001-031664 A (東亜合成株式会社) 2001. 02. 06 & EP 1069120 B1 & US 6365760 B1 & US 6469108 B2	1, 3
A	JP 06-016804 A (Rensselaer Polytechnic Institute) 1994. 01. 25 & US 5463084 A	1, 3